

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/006023 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/38, 7/11, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008087
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-195582 2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラッセ 6 1 (CH).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 靖 (AKIYAMA, Yasushi) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千浜 3810 クラリアント ジャパン 株式会社
- 式会社内 Shizuoka (JP). 高野 祐輔 (TAKANO, Yusuke) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千浜 3810 クラリアント ジャパン 株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.); 〒101-0063 東京都 千代田区 神田淡路町 2 丁目 10 番 14 号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTION COATING AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(54) 発明の名称: 反射防止コーティング用組成物およびパターン形成方法

(57) Abstract: A composition for an antireflection coating which comprises an alkali-soluble fluorine containing polymer, an acid, an amine and a solvent capable of dissolving these chemicals and has a pH of 7 or less. The composition is applied on a chemical amplification photoresist to form an antireflection film. The resultant antireflection film is capable of preventing the multiple reflection within the photoresist film and also enhances the reduction of the thickness of the photoresist film occurring during the development using an alkaline solution after exposure, and thus allows the formation of a pattern having a cross section of a rectangular shape, not of a T-top or round top shape.

(57) 要約: アルカリ可溶性フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる溶媒を含有する pH 7 以下の反射防止コーティング用組成物を化学増幅型フォトリソ膜上に塗布し、反射防止膜を形成する。形成された反射防止膜により、フォトリソ膜内の多重反射が防止できるとともに、露光後アルカリ現像液により現像する際フォトリソ膜の膜減り量が増大し、レジストパターン断面形状が T-トップ、ラウンドトップなどではなく、矩形形状のパターンとされる。

WO 2004/006023 A1

明 細 書

反射防止コーティング用組成物およびパターン形成方法

5 技術分野

本発明は、反射防止コーティング用組成物およびこの反射防止コーティング用組成物を用いてのパターン形成方法に関する。詳しくは、フォトレジストを用いるフォトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン寸法幅の変動）を防止するための干渉防止膜として機能するとともに、T-トップ、ラウンドトップなどの劣化のないレジストパターンを形成するために用いられる反射防止膜を形成することができる反射防止コーティング用組成物およびこの反射防止コーティング用組成物を用いてのパターン形成方法に関する。

背景技術

半導体素子の製造においては、シリコンウェハーなどの基板上にフォトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射した後、現像処理を行い、基板上にレジストパターンを形成するリソグラフィ技術が応用されている。

近年、LSIにおいてより高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工線幅の微細化が急速に進められている。この加工線幅の微細化を進めるに際し、フォトレジスト、反射防止膜、露光方法、露光装置、現像剤、現像方法、現像装置等をはじめとして、リソグラフィのあらゆる工程、使用材料について様々な提案がなされている。例

例えば、反射防止膜についてみると、これまで種々のものが提案され、特開昭60-38821号公報、特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開平5-74700号公報、特開平5-188598号公報、特開平6-118630号公報、特開平6-148896号公報、特開平8-305032号公報、特開平9-50129号公報、特開平9-90615号公報、特開平11-124531号公報などには、レジスト層上に低屈折率の表面反射防止層を設け、これによりレジスト表面における反射を防止し、反射光によるレジストパターン形成への悪影響を防止することが記載されている。レジスト層上に反射防止膜を設けると、レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくなり、レジスト層の膜厚がばらついた場合でも、感度ばらつきが小さくなり、ひいては寸法ばらつきが小さくなるという利点がある。また、表面反射防止膜を用いると入射光と反射光或いは反射光同士の干渉によるスタンディングウェーブを低減できるという利点もある。

また、露光方法についてみると、高微細化に有効な短波長光源を用いるプロセス、すなわちKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)等の遠紫外線やさらにはX線、電子線を露光光源として用いる方法が提案され、一部実用化されつつある。このような短波長の光源を用いるリソグラフィープロセスにおいては、特開平2-209977号公報、特開平2-19847号公報、特開平3-206458号公報、特開平4-211258号公報、特開平5-249682号公報などで開示されているように、短波長のエネルギー線に対し高感度な化学増幅型レジストが提案されている。

ところで、一般に優れた反射防止性を得るためには、次の式1および式2の条件を満たすことが必要であるとされている。

$$n_{\text{tarc}} = \sqrt{n_{\text{resist}}} \quad \dots\dots (1)$$

(式中、 n_{tarc} は反射防止膜の屈折率、 n_{resist} はレジストの屈折率を示す。)

$$d_{\text{tarc}} = x \cdot \lambda / 4 n_{\text{tarc}} \quad \dots\dots (2)$$

5 (式中、 d_{tarc} は反射防止膜の膜厚、 λ はエネルギー線の波長、 x は奇数の整数を示す。)

これらの式から明らかなように、反射防止性能は、目的とする光源の波長における反射防止膜の屈折率および膜厚およびレジストの屈折率により決定されることになるが、反射防止膜の屈折率は上記条件を満たす
10 べくレジストの屈折率に比較し低屈折率であることが必要である。

一方、フッ素原子を含有する化合物は、フッ素原子の大きな分子容と小さな原子屈折を有するという特徴により低屈折率を示し、その屈折率の値は、化合物中のフッ素含有量にほぼ正比例することが知られている。このため、フッ素含有化合物は、反射防止性能を発揮させるうえで好ましい化合物である。これら低屈折率を有するフッ素含有化合物としてフ
15 ッ素系重合体をレジスト層の反射防止膜材料として用いることも知られているが、低屈折率であることのほかに、反射防止膜材料にはさらに塗布性、被膜形成性、水性溶媒による現像性など種々の特性が要求される。例えば上記特開平 9-50129 号公報や、特開平 11-124531
20 号公報には、レジスト層上にアルカリ水溶液に可溶性で、低屈折率であるフッ素系重合体を含む表面反射防止膜を設け、これによりレジスト表面からの反射光によるレジストパターン形成への悪影響を防止し、またアルカリ現像液で現像する際、反射防止膜をレジスト膜とともに除去することが記載されている。一方、上記フッ素系重合体が欠如すると皮膜
25 の屈折率が増大することになり、定在波効果、多重反射効果を十分に抑

制することができず、結果としてレジストの寸法精度は低下する。

しかしながら、例えば化学増幅型フォトレジスト膜上に反射防止コーティング用組成物の塗布を行った場合、この組成物と化学増幅型フォトレジストとの相性によっては、エッチングプロセスにおいて支障をきたすラウンドトップ形状やTトップ形状のレジストパターンが形成される恐れがある。例えば、上記特開平11-124531号公報には、フォトレジスト膜上に塗布される反射防止コーティング用組成物として、フッ素系重合体を含むし、反射防止膜として適切な低屈折率を有するコーティング組成物が開示されている。しかしながら、露光光源として短波長光源、例えばKrFエキシマレーザー（248nm）を用い、フォトレジストとして化学増幅型フォトレジストを用いるプロセスにおいてこの反射防止コーティング用組成物を用いる場合、ポジ型フォトレジストの場合には現像後のレジストパターンの断面形状がT字型形状（Tトップ）になる傾向がある。

さらに近年では従来反射防止膜組成物に使用されてきたPFAS（Perfluoroalkyl sulfonates）について、人体への蓄積性の観点等から安全性に関し問題視されている。例えば米国EPA（Environment Protection Agency）のSNUR（Significant New Use Rule, 2002年3月11日付等）などでは輸入、製造時には制限を設けようとする動きもある。そのような環境下においてPFASを使用しない、すなわちPFASフリーの反射防止膜組成物が強く望まれているのが現状である。

本発明は、上記のような状況に鑑み、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン寸法幅の変動）を防止するための干渉防止膜として機能するとともに、化学増幅型レジストと反射防止膜とのインターミックス

などにより引き起こされる、エッチング工程に不都合なT-トップ、ラウンドトップなどのパターン形状の劣化を起こさないレジストパターンの形成方法およびこの方法に用いられるPFASフリーである反射防止コーティング用組成物を提供することを目的とするものである。

5 そして、本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、基板上に形成された、例えば化学増幅型フォトリソレジスト膜上に、フッ素系重合体を含む反射防止コーティング用組成物を塗布して表面を親水化した後、露光、現像してレジストパターンを得る際に、前記反射防止コーティング用組成物の酸性度をpH7以下にすることにより、上記目的を達成することができると見出し、本発明に至ったものである。

10

発明の開示

本発明は、フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒を含むpH7以下の組成物であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物に関する。

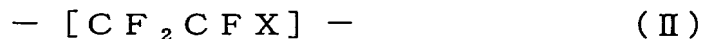
15

また、本発明は、上記フッ素系重合体が、下記一般式(I)で表される重合体単位を含むフッ素系重合体、または下記一般式(I)で表される重合体単位と下記一般式(II)で表される重合体単位とを含むフッ素系重合体であることを特徴とする上記反射防止コーティング用組成物に関する。

20



(式中、 R_f はエーテル性酸素原子を含んでもよい直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)



(式中、Xはフッ素原子または塩素原子を表す。)

25

さらに、本発明は、前記酸が、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、フッ化水
素酸、臭化水素酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、
アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸および前記アルキル
5 基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものか
らなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記いず
れかの反射防止コーティング用組成物に関する。

また、本発明は、前記アミンが NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、アルカノ
ールアミン、アルキルアミンおよび芳香族アミンからなる群から選ばれ
た少なくとも1種であることを特徴とする上記いずれかの反射防止コー
10 ティング用組成物に関する。

また、本発明は、前記水性溶媒が水であることを特徴とする上記いず
れかの反射防止コーティング用組成物に関する。

また、本発明は、フォトレジスト膜上に上記いずれかの反射防止コー
ティング用組成物を塗布し、必要に応じて加熱する工程を含むことを特
15 徴とするパターン形成方法に関する。

発明の具体的態様

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明における反射防止コーティング用組成物においては、フッ素系
20 重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒が
含まれる。また、該反射防止コーティング用組成物の酸性状態は、 pH
7以下であることが必要とされる。特にフォトレジストがポジ型の化学
増幅型フォトレジストである場合には、反射防止コーティング用組成物
の pH 範囲は、好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.
25 0、更に好ましくは pH 1.6～2.6である。

また、本発明の反射防止コーティング用組成物の構成成分として用い

られるフッ素系重合体としては、水性媒体に可溶性であるフッ素系樹脂であればいずれのものであってもよいが、重合体を構成する繰り返し単位の何れかにカルボン酸基を有するフッ素系重合体が好ましいものである。このような水性媒体に可溶性のフッ素系重合体としては、例えば上記一般式 (I) で表される重合単位を含むフッ素系重合体、あるいは上記一般式 (I) と上記一般式 (II) で表される重合単位とを含むフッ素系重合体が好ましいものとして挙げられる。また、フッ素系重合体の分子量としては、ポリスチレン換算で数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ であるものが好ましい。これらフッ素系重合体は、溶媒への溶解性、組成物の塗布性、形成される膜厚などを考慮して、反射コーティング用組成物中、好ましくは 0.1 重量%～25 重量%、より好ましくは 1～10 重量%、更に好ましくは 2～4 重量%とされる。

本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられる酸は、有機酸あるいは無機酸のいずれでもよい。有機酸としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸、または前記アルキル基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものが好ましいものとして挙げられる。そして前記アルキル基としては、炭素数が $C_1 \sim C_{20}$ のものが好ましい。これらの有機酸は反射防止コーティング用組成物中、通常 0.1 重量%～2.0 重量%、好ましくは 0.5 重量%～1.0 重量%の添加量で用いられる。

また、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、フッ化水素酸、臭化水素酸などが好ましいものとして挙げられる。これらの無機酸は反射防止コーティング用組成物を pH 7 以下とするために添加されるものであり、後述のアミンの量との関係で使用量は決定されるが、反射防止コーティング用組成物に対し通常 0.01 重量%～0.2 重量%の量で

用いられる。これら有機酸および無機酸は単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

一方、本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられるアミンとしては、 NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、アルカノールアミン、アルキルアミン、芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。これらアミンは、
5 フッ素系重合体と混ぜ合わされ、フッ素系重合体中の例えばカルボン酸と予め塩を形成させたアミン塩として組成物中に導入されることが好ましい。また、フッ素系重合体とアミンとを例えば水溶液中で混合し、予めフッ素系重合体のアミン塩（本発明においては、アミン塩には、当然
10 にアンモニウム塩なども含まれる）水溶液とし、この水溶液を反射防止コーティング用組成物の製造材料として用いることで、アミンを反射防止コーティング用組成物に導入させてもよい。もちろん組成物の調製時に、フッ素系重合体および酸とともにアミンを添加含有せしめてもよい。このとき、上記フッ素系重合体の酸基例えばカルボン酸：アミンの比は、
15 化学当量比で通常 $1 : 0.6 \sim 1 : 1.2$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $1 : 0.7 \sim 1 : 1.1$ である。

本発明の反射防止コーティング用組成物では、反射防止コーティング用組成物をフォトレジスト膜上に塗布して表面反射防止膜を形成することにより、従来と同様コーティング用組成物の反射防止機能に基づき、
20 レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくされ、また入射光と反射光或いは反射光同士の干渉による定在波（スタンディングウェーブ）を低減することなどにより、寸法精度の良好なレジストパターンを得ることができるが、これとともに、現像時におけるフォトレジスト膜の膜減り量を調整することができるものである。このとき、上記フッ素系重合体、
25 アミンおよび酸の混合割合を調整し、使用するフォトレジスト、例えば化学増幅型フォトレジスト、あるいはプロセス条件を加味して組成物の

酸性度などを調整することにより、現像時におけるフォトレジストの膜減り量を最適化することが好ましい。すなわち、本発明においては、反射防止コーティング用組成物の酸性度の調整により、現像時にフォトレジスト膜の表面層の意図的な厚みでの膜減りが可能となる。これによって、例えば反射防止膜とフォトレジスト膜との界面でのインターミキシングなどによる、T-トップあるいはラウンドトップなどの好ましくない形状の原因をなすと考えられるレジスト膜表面部分を、最適厚さで現像時に除去することができ、現像後には矩形状の良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

このように、使用される化学増幅型フォトレジストなどのフォトレジスト、あるいはプロセス条件に応じ、これらフッ素系重合体、アミンおよび酸の混合割合を適宜調整し、これによりpHを適宜調整することによりレジストの現像時の膜減り量を調整して、最適の結果を得ることができる。本発明においては、フッ素系重合体とアミンとの混合により、フッ素系重合体をアミン塩とし、この塩と酸とを水溶液または水性溶媒溶液中で混合することによって組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。ポジ型の化学増幅型フォトレジストに適用される反射防止コーティング用組成物としては、上記フッ素系重合体のアミン塩と酸の比が、重量比で、通常1 : 0.01 ~ 1 : 0.5であることが好ましく、更に好ましくは1 : 0.01 ~ 1 : 0.3である。このとき、フッ素系重合体の酸基、例えばカルボン酸および添加する有機酸あるいは無機酸を合わせた酸とアミンとの化学当量比は、1 : 0.5 ~ 1 : 1.0の範囲が好ましく、それによって組成物を前記の適正なpHの範囲にコントロールすることができる。

また、化学増幅型フォトレジストでは、PED (Post Exposure Delay) の問題がある。すなわち、露光後PEB (Po

s t Exposure Bake) までの放置時間が長くなると、例えばポジ型フォトレジストの場合であると、大気中の塩基性化合物により、露光により発生したレジスト表面の酸の失活量が増大する。これにより化学増幅型レジストの保護基の分解が起こり難くなるためと考えられるが、パターンが形成された場合、ラインパターンがT-トップ形状
5 となるという問題がある。しかし、本発明の反射防止コーティング用組成物の塗布により、このようなPEDによるパターン形状の劣化も防止できる。すなわち、本発明の反射防止コーティング用組成物は、保護膜の機能をも有するものであり、本発明の反射防止コーティング用組成物
10 は、保護膜として用いられる場合をも包含するものである。

さらに、本発明の反射防止コーティング用組成物において用いられる水性溶媒としては、水が好ましいものである。用いられる水は、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましい。

15 なお、水性溶媒として水が用いられる際には、反射防止コーティング用組成物の塗布性の向上等を目的として、水に可溶な有機溶剤を水とともに用いることも可能である。水に可溶な有機溶剤としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶剤であれば特に制限はなく、例えば、メ
20 チルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、ブチルカルビ
25 トール、カルビトールアセテート等の極性溶剤が挙げられる。これら具体例は単に有機溶剤の例として挙げたにすぎないもので、本発明で利用される有機溶剤がこれらの溶剤に限られるものではない。

本発明の反射防止コーティング用組成物には、必要に応じて性能を損なわない範囲で水溶性樹脂を配合することができる。本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられる水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリ α -トリフルオロメチルアクリル酸、ポリ（ビニルメチルエーテル- $c o$ -無水マレイン酸）、ポリ（エチレングリコール- $c o$ -プロピレングリコール）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -酢酸ビニル）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -ビニルアルコール）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -アクリル酸）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -アクリル酸メチル）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -メタクリル酸）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -メタクリル酸メチル）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -マレイン酸）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -マレイン酸ジメチル）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -無水マレイン酸）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -イタコン酸）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -イタコン酸メチル）、ポリ（N-ビニルピロリドン- $c o$ -無水イタコン酸）、フッ素化ポリエーテルなどが挙げられ、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、フッ素化ポリエーテルなどが特に好ましいものである。

また、本発明の反射防止コーティング用組成物には、必要に応じて性能を損なわない範囲で水溶性樹脂以外の他の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、塗付特性の向上等を目的として添加される非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、

ポリオキシ脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレングリコール誘導体などが、またアニオン系界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキル硫酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩などが、両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどがあげられる。

また、本発明においては、膜減り量の最適化は、反射防止コーティング用組成物による最適化の他に、フォトレジストおよび反射防止コーティング用組成物のバーク温度、バーク時間などの調整により行なってもよい。フォトレジストのプリバーク温度は、その組成によって一般的に2系統がある。すなわち、一つは高エネルギーを必要とし、一般的に100～150℃程度の温度でバークする必要があるもの、これに対し前述のものに比べそれほどエネルギーが必要でない、100℃以下でバークするものがある。また、反射防止コーティング用組成物のプリバーク温度は、一般的には溶剤を乾燥するのに十分な温度である60～100℃である。さらに、フォトレジストの露光後バークは、一般的には100～150℃程度である。例えば、現像後パターン形状がT-トップになる場合、フォトレジストおよび反射防止コーティング用組成物のバーク温度の組み合わせとして、フォトレジストのプリバーク温度を低めに、反射防止コーティング用組成物のプリバーク温度を100℃以上の

高めにすることで実現できる場合がある。また、露光後必要に応じて、反射防止コーティング用組成物を剥離或いは溶解除去することによって、エッチングに不都合を来たすに至るほどの膜減りを低減することができる。

- 5 本発明における反射防止コーティング用組成物の膜厚は、該反射防止コーティング用組成物を適用しない場合に比べてフォトレジスト膜の現像時の膜減りが大きくなるように化学的作用が充分であり、また反射防止機能の面から上記式 1 および式 2 をでき得る限り満足する膜厚であることが好ましい。膜厚は、好ましくは 80～10,000 Å、更に好ましくは 330～990 Å である。また、反射防止コーティング用組成物の塗布は、スピコートなど従来知られた任意の塗布方法により行うことができる。

- 15 本発明のパターン形成方法は、本発明の反射防止コーティング用組成物が塗布され、必要に応じ加熱する工程が付加される他は、従来のレジストパターンの形成方法と変わるものではない。その一例をポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いる場合を例として挙げ説明すると、先ず、シリコンウエハーなどの基板上にフォトレジストを塗布し、必要に応じプリベーク（例えば、ベーク温度：70～150℃で1分程度）を行って基板上にフォトレジスト膜を形成した後、フォトレジスト膜上に反射防止コーティング用組成物を塗布し、必要に応じ加熱して反射防止膜を形成する。これをステッパーなどの縮小投影露光機を用いて露光した後、必要に応じ PEB（例えば、ベーク温度：50～150℃）を行った後、現像し、必要であれば現像後ベーク（例えば、ベーク温度：60～120℃）を行い、レジストパターンが形成される。

- 25 本発明のパターン形成方法においては、フォトレジストとして従来知られたもののいずれをも用いることができるが、ポジ型化学増幅型フォ

トレジストが好ましいものである。本発明のパターン形成方法において好ましく用いられるポジ型化学増幅型レジストは、公知のポジ型化学増幅型フォトレジストであればいずれのものでもよい。ポジ型の化学増幅型フォトレジストとしては、例えばポリヒドロキシスチレンを t -ブトキシカルボニル基で保護したポリマーと光酸発生剤との組み合わせからなるもの（H. I t o, C. G. W i l l s o n : P o l y m. E n g. S c i., 23, 1012 (1983) 参照）をはじめとし、特開平2-27660号公報に記載された、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフロオロアーセナートとポリ（ p - t エ t -ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン）の組み合わせからなるレジストなど種々のものが知られている。また、フォトレジスト膜の膜厚は現像後得られたレジストパターンが、エッチング工程でのエッチングに好適に対応できるものであればよく、一般的には0.3~1.0 μ m程度である。

また、本発明のパターン形成方法は、通常使用される6インチ前後の基板だけでなく、8インチ以上の大口径基板上にパターンを形成する際にも好適に適用される。またフォトレジスト膜、反射防止膜がその上に形成される基板としてはシリコン基板が一般的であるが、シリコン上に金属膜や金属酸化膜、酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素などの酸化膜、窒化膜などの膜、ポリシリコン膜などを有するもの、さらには、回路パターンあるいは半導体素子などが形成されたものであってもよい。基板自体の材料もシリコンに限られるものでなく、従来LSIなどIC製造の際用いられている基板材料のいずれであってもよい。

また、ポジ型化学増幅型フォトレジストの塗布、ポジ型化学増幅型フォトレジスト膜および反射防止コーティング用組成物膜のベーク、露光方法、現像剤、現像方法などは、従来ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成する際に用いることが知られたもの

或いは条件であればいずれのものであってもよい。例えば、フォトレジストの塗布法としては、スピコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など任意の方法を採用することができる。さらに、露光工程で用いられる露光光源も、紫外線、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー光などの遠紫外線、X線、電子線など任意のものでよい。現像剤としては、使用するフォトレジストを現像することのできるものであればいずれのものでもよく、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ水溶液からなる現像剤など任意のものが用いられる。さらに、現像方法は、パドル法、スプレー法など従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。なお、本発明の反射防止コーティング用組成物は、フォトレジスト膜を現像する際にアルカリ現像液に溶解し除去されるものが好ましい。

発明を実施するための最良の態様

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

実施例 1

ポリスチレン換算で数平均分子量が4700、重量平均分子量が6300である一般式(Ⅲ)：



(式中、 $n : m = 1 : 1$)

で表されるフッ素系重合体2.94重量部を、常温にて水96重量部に分散させスラリー状にした後、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)0.56重量部を徐々に加え(フッ素系重合体のカルボン酸とTMAHが化学当量比で1:0.7に相当)、フッ素系重合体のTMAH塩

3. 5重量部を含む水溶液を調製し、更にドデシルベンゼンスルホン酸
0. 5重量部を加えて総量100重量部の均一水溶液とした。得られた
均一水溶液を0. 1 μ mのフィルターを通して濾過し、反射防止コーテ
ィング用組成物を得た。この反射防止コーティング用組成物のpHは約
2. 4であった。

これとは別に、アセタール系のポリマーからなるクラリアントジャパ
ン社製ポジ型フォトレジスト AZ DX 3301P（「AZ」は登録商
標）を、東京エレクトロン社製スピンコーター（Mark 8）にてシリ
コンウエハーに塗布し、90℃、90秒間ホットプレートにてプリベー
クを行い、シリコンウエハー上に510nmのレジスト膜を形成した。
膜厚は、プロメトリック社製膜厚測定装置（SM300）を用いて測定
した。

次いで、このフォトレジスト膜上に、上記反射防止コーティング用組
成物を上記と同じスピンコーターを用いて塗布し、90℃、60秒間ホ
ットプレートにてプリベークを行い、フォトレジスト膜上に膜厚450
Åの反射防止膜を形成した。次にキャノン社製KrF縮小投影露光装置
（FPA 3000-EX5）を用い露光を行い、次いで、ホットプレ
ートにて110℃、60秒間、PEBを行った後、現像剤としてクラリ
アント社製アルカリ現像液 AZ 300MIFデベロッパー（「AZ」
は登録商標、2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）
を用い、23℃の条件下に1分間パドル現像し、レジストパターンを得
た。また現像後のレジストの膜厚を上記と同じ膜厚測定装置を用いて測
定した。

こうして得られた現像前のレジストの膜厚と現像後のレジストの膜厚
を差し引き、この値を膜減り量とした。

また、形成されたレジストの断面パターン形状を走査型電子顕微鏡（S

EM) により観察した。

観察されたレジストの断面パターン形状、フォトレジスト膜の膜減り量、反射防止コーティング用組成物の pH、248 nm の波長における反射防止膜の屈折率を下記表 1 に示す。

5 実施例 2 ～ 4

用いるドデシルベンゼンスルホン酸の量（重量部）を下記表 1 のようにし、またドデシルベンゼンスルホン酸の増加量だけ水の量を減らすこと以外実施例 1 と同様にして、下記表 1 の結果を得た。

表 1

	フッ素系 重合体の アミン塩	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	p H	屈折率	パターン 形状
実施例 1	3.5	0.5	5105.7	210.8	2.4	1.44	矩形
実施例 2	3.5	0.5	5110.3	223.0	2.3	1.44	矩形
実施例 3	3.5	0.5	5112.7	241.4	2.3	1.44	矩形
実施例 4	3.5	0.5	5115.5	258.6	2.2	1.44	矩形

10

実施例 5

実施例 1 で用いたフッ素系重合体のカルボン酸とアミンの化学当量比が 1 : 1.1 となり、かつフッ素系重合体のアミン塩が 3.5 重量部形成される量でフッ素系重合体とアミンとを混ぜ合わせる以外は実施例 1 と同様にし、下記表 2 の結果を得た。

15

実施例 6

ドデシルベンゼンスルホン酸の量（重量部）を表 2 のようにし、またドデシルベンゼンスルホン酸の減少量だけ水の量を増加すること以外は実施例 5 と同様にして、下記表 2 の結果を得た。

表 2

	フッ素系 重合体の アミン塩	ドデシルベ スルホン酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	p H	屈折率	パターン 形状
実施例 5	3.5	0.5	5103.8	135.0	6.0	1.48	ほぼ矩形
実施例 6	3.5	0.3	5106.9	105.9	7.0	1.48	ほぼ矩形

実施例 7

ドデシルベンゼンスルホン酸に替えて、硫酸を 0.07 重量部、界面
5 活性剤として川研ファインケミカル社製アセチレノール EL を 0.05
重量部用いること以外は実施例 1 と同様にして、下記表 3 の結果を得た。

実施例 8

硫酸を 0.14 重量部用いること以外は実施例 7 と同様にし、下記表
3 の結果を得た。

10

表 3

	フッ素系 重合体の アミン塩	硫酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	p H	屈折率	パターン 形状
実施例 7	3.5	0.07	5110.5	169.7	2.2	1.42	矩形
実施例 8	3.5	0.14	5113.6	208.5	2.1	1.43	矩形

比較例 1

フッ素系重合体と TMAH とを、フッ素系重合体のカルボン酸と TM
AH との化学当量比が 1 : 1.3 となり、かつフッ素系重合体のテトラ
15 メチルアンモニウム塩が 3.5 重量部形成される量で混ぜ合わせるこ
と、水を 96.5 重量部用いること、ドデシルベンゼンスルホン酸を用いな

いこと以外実施例 1 と同様にして、反射防止コーティング用組成物を得た。この反射防止コーティング用組成物の pH は約 11.0 であった。この反射防止コーティング用組成物を、実施例 1 と同様にしてレジスト膜上に塗布し、レジストパターンを形成した。実施例 1 と同様にしてレジスト膜厚、膜減り量、反射防止膜の屈折率の測定、およびパターン形状の観察を行い、下記表 4 の結果を得た。

表 4

	フッ素系 重合体の アミン塩	酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	pH	屈折率	パターン形状
比較例 1	3.5	—	5114.1	87.2	11.0	1.44	T-トップ

上記表 1、表 2 および表 3 から明らかなように、フッ素系重合体、アミンおよび酸の混合量を適宜調整して pH を調節し酸性組成物として使用することにより、フォトレジスト膜の膜減り量をコントロールすることができ、形状が矩形のレジストパターンを得ることができる。またフォトレジスト材料より低屈折率を有する該反射防止コーティング用組成物を用いることにより、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン幅の変動）を防止することができる。

発明の効果

以上詳述したように、本発明の反射防止コーティング用組成物を用いることにより、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン幅の変動）を防止することができ、且つ化学増幅型フォトレジストと反射防止膜と

のインターミックスなどにより引き起こされる、エッチング工程に不都合なT-トップ、ラウンドトップなどのパターン形状の劣化を起こさないレジストパターンを形成することができる。また、本発明によりPFAフリーの反射防止コーティング用組成物を提供することができる。

5

産業上の利用可能性

本発明の反射防止コーティング用組成物およびパターン形成方法は、LSIなどの半導体素子等を作製する際のレジストパターン形成時の反射防止膜形成材料およびその際のレジストパターン形成方法として好ましく用いられる。

10

請 求 の 範 囲

1. フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒を含有し、pH 7 以下の組成物であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物。

2. フッ素系重合体が、下記一般式 (I) で表される重合単位を含むフッ素系重合体または下記一般式 (I) で表される重合単位と下記一般式 (II) で表される重合単位とを含むフッ素系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の反射防止コーティング用組成物。



(式中、 R_f はエーテル性酸素原子を含んでもよい直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)



(式中、X はフッ素原子または塩素原子を表す。)

3. 前記酸が、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸および前記アルキル基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の反射防止コーティング用組成物。

4. 前記アミンが NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、アルカノールアミン、アルキルアミンおよび芳香族アミンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の反射防止コーティング用組成物。

5. 前記水性溶媒が水であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の反射防止コーティング用組成物。

6. フォトレジスト膜上に請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の反射防止コーティング用組成物を塗布し、必要に応じて加熱する工程

5 を含むことを特徴とするパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/08087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/38, 7/11, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/38, 7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 95/10798 A1 (HOECHST CELANESE CORP.), 20 April, 1995 (20.04.95), Full text & JP 9-506185 A	1, 3-6 2
X A	JP 7-234514 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Full text (Family: none)	1, 3-6 2
X	JP 8-44066 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 February, 1996 (16.02.96), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2003 (26.09.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/08087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-50129 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 February, 1997 (18.02.97), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 9-90615 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97), Full text (Family: none)	1-6
X	US 5814694 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 September, 1998 (28.09.98), Full text & JP 10-69091 A	1-6
A	JP 60-263141 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 1985 (26.12.85), Full text (Family: none)	1-6
A	US 5326675 A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 05 July, 1994 (05.07.94), Full text & JP 5-216244 A	1-6
A	JP 09-236915 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims; Par. No. [0020] & KR 97049089 A	1-6
A	EP 1026208 A (Clariant International Ltd.), 09 August, 2000 (09.08.00), Full text & JP 11-349857 A	1-6
A	JP 10-301268 A (NEC Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Full text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08087

1. Claims 1 to 5 are described to relate to a composition for an antireflection coating. However, in this international search, a search of a limited scope has been carried out based on the interpretation that the claimed composition is a composition for an antireflection coating for use in the application on a photoresist film.

No description with respect to the use of the composition in the area outside the above scope has been found. Further, if the above claims involve a composition for use in an area outside the above scope, the above claims and claim 6 may not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/38, 7/11, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/38, 7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 95/10798 A1 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 1995. 04. 20, 全文 & JP 9-506185 A	1, 3-6 2
X A	JP 7-234514 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 09. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
X	JP 8-44066 A (三菱化学株式会社) 1996. 02. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-50129 A (信越化学工業株式会社) 1997. 02. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 9-90615 A (信越化学工業株式会社) 1997. 04. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	US 5814694 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 1998. 09. 28, 全文 & J P 10-69091 A	1-6
A	J P 60-263141 A (富士写真フイルム株式会社) 1985. 12. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	US 5326675 A (Kabushiki kaisha Toshiba) 1994. 07. 05, 全文 & J P 5-216244 A	1-6
A	J P 09-236915 A (三菱化学株式会社) 1997. 09. 09, 特許請求の範囲, 【0020】 & K R 97049089 A	1-6
A	EP 1026208 A (Clariant International Ltd.) 2000. 08. 09, 全文 & J P 11-349857 A	1-6
A	J P 10-301268 A (日本電気株式会社) 1998. 11. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-6

1. 請求の範囲 1－5 は、反射防止コーティング用組成物とあるが、フォトレジスト膜上に塗布するための反射防止コーティング用組成物と解釈して、限定的に国際調査を行った。

それ以外の使用形態が記載されているとは認められないし、それ以外の使用形態を包含させる場合、請求の範囲 6 との単一性が満たされないおそれがある。